

- [1] W. Krätschmer, L. D. Lamb, K. Fostiropoulos, *Nature* **1990**, *347*, 354.
- [2] a) Y. Chai, T. Guo, C. Jin, R. E. Haufler, L. P. F. Chibante, J. Fure, L. Wang, J. M. Alford, R. E. Smalley, *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 7564; b) M. M. Alvarez, E. G. Gillan, K. Holczner, R. B. Kaner, K. S. Min, R. L. Whetten, *ibid.* **1991**, *95*, 10561; c) R. D. Johnson, M. S. de Vries, J. Salem, D. S. Bethune, C. S. Yannoni, *Nature* **1992**, *355*, 239; d) J. H. Weaver, Y. Chai, G. H. Kroll, C. Jin, T. R. Ohno, R. E. Haufler, T. Guo, J. M. Alford, J. Cocceicao, L. P. F. Chibante, A. Jain, G. Palmer, R. E. Smalley, *Chem. Phys. Lett.* **1992**, *160*, 460; e) H. Shinohara, H. Sato, M. Ohkohchi, Y. Ando, T. Kodama, T. Shida, T. Kato, Y. Saito, *Nature* **1992**, *357*, 52.
- [3] a) J. Cioslowski, E. D. Fleischmann, *J. Chem. Phys.* **1991**, *94*, 3730; b) D. Bakowies, W. Thiel, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 3704; c) P. P. Schmidt, B. I. Dunlap, C. T. White, *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 10537; d) J. L. Ballester, B. I. Dunlap, *Phys. Rev. A* **1992**, *45*, 7985; e) B. I. Dunlap, J. L. Ballester, P. P. Schmidt, *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, im Druck.
- [4] Q. L. Zhang, S. C. O'Brien, J. R. Heath, Y. Liu, R. F. Curl, H. W. Kroto, R. E. Smalley, *J. Phys. Chem.* **1986**, *90*, 525.
- [5] a) T. Guo, M. D. Diener, Y. Chai, M. J. Alford, R. E. Haufler, S. M. McClure, T. Ohno, J. H. Weaver, G. E. Scuseria, R. E. Smalley, *Science* **1992**, *257*, 1661; b) T. Guo, G. E. Scuseria, R. E. Smalley, unveröffentlicht.
- [6] B. I. Dunlap, O. D. Häberlen, N. Rösch, *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 9095.
- [7] a) N. Rösch, A. Streitwieser, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 7237; b) N. Rösch, *Inorg. Chim. Acta* **1984**, *94*, 297; c) A. Streitwieser, Jr., S. A. Kinsley, J. T. Rigsbee, I. L. Fragala, E. Ciliberto, N. Rösch, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 7786.
- [8] a) P. M. Boerrigter, E. J. Baerends, J. G. Snijders, *Chem. Phys.* **1988**, *122*, 357; b) A. H. H. Chang, R. M. Pitzer, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 2500; c) J. G. Brennan, J. Green, C. M. Redfern, *ibid.* **1989**, *111*, 2373.
- [9] A. H. H. Chang, W. C. Ermler, R. M. Pitzer, *J. Chem. Phys.* **1991**, *94*, 5004.
- [10] B. I. Dunlap in *Physics and Chemistry of Finite Systems: From Clusters to Crystals (NATO ASI Ser. C 1992, 374, 1295)*.
- [11] R. C. Haddon, L. E. Brus, K. Raghavachari, *Chem. Phys. Lett.* **1986**, *125*, 459.
- [12] N. Troullier, J. L. Martins, *Phys. Rev. B* **1992**, *46*, 1754.
- [13] a) P. Knappe, N. Rösch, *J. Chem. Phys.* **1990**, *92*, 1153; b) O. D. Häberlen, N. Rösch, *Chem. Phys. Lett.* **1992**, *199*, 491; c) N. Rösch, O. D. Häberlen, *J. Chem. Phys.* **1992**, *96*, 6322.
- [14] B. I. Dunlap, N. Rösch, *Adv. Quantum Chem.* **1990**, *21*, 317.
- [15] a) D. W. Brenner, *Phys. Rev. B* **1990**, *42*, 9458; b) Repräsentanten eines jeden Satzes symmetrieäquivalenter Kohlenstoffatome („schwarz“, „grau“ und „weiß“, siehe Abb. 1) des tetraedrischen C₂₈ sind durch folgende Koordinaten (in Å) gekennzeichnet: (1.451, 1.451, 1.451), (1.737, 1.737, 0.043) bzw. (2.302, 0.527, 0.527).
- [16] a) D. M. Ceperley, B. J. Alder, *Phys. Rev. Lett.* **1980**, *45*, 566; b) S. H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Can. J. Phys.* **1980**, *58*, 1200.
- [17] a) F. B. van Duijneveldt, *IBM Res. Rep. RJ* **1971**, 945; b) *Gaussian Basis Sets for Molecular Calculations* (Hrsg.: S. Huzinaga), Elsevier, New York, **1984**.
- [18] a) B. I. Dunlap, J. W. D. Connolly, J. R. Sabin, *J. Chem. Phys.* **1979**, *71*, 3396, 4993; b) H. Jörg, N. Rösch, J. R. Sabin, B. I. Dunlap, *Chem. Phys. Lett.* **1985**, *114*, 529.
- [19] R. G. Parr, W. Yang, *Density Functional Theory for Atoms and Molecules*, Oxford University Press, New York, **1989**.
- [20] a) R. Hofmann, *Angew. Chem.* **1982**, *94*, 725; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, *21*, 711; b) K. Wade, *Chem. Commun.* **1971**, 792; c) D. M. P. Mingos, *Nature* **1972**, *236*, 99.

Organometalloxide: an lakunare Polyanionen des Lindqvist-Typs gebundene Cyclopentadienylrhodium-Komplexfragmente**

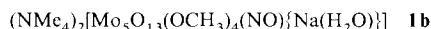
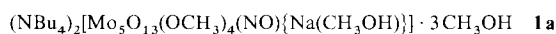
Von Anna Proust, Pierre Gouzerh* und Francis Robert

In den letzten Jahren galt der Chemie metallorganischer Oxide wachsendes Interesse^[1-3], nicht zuletzt auch den von

* Prof. Dr. P. Gouzerh, A. Proust, F. Robert
Laboratoire de Chimie des Métaux de Transition, URA CNRS 419
Université Pierre et Marie Curie, Casier 42
4 Place Jussieu, F-75252 Paris Cedex 05 (Frankreich)

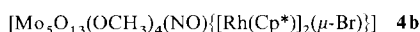
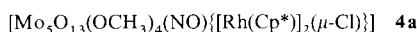
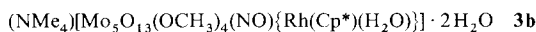
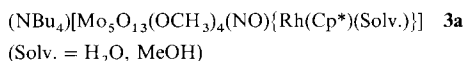
** Diese Arbeit wurde vom Centre National de la Recherche Scientifique (URA 419) gefördert. – Lakunar heißt lückenhaft (defektbehaftet).

Polyoxometallaten abgeleiteten metallorganischen Clustern. Diese können als Modelle für Metalloxydoberflächen dienen und so helfen, ein grundlegendes Verständnis der Wechselwirkungen zwischen Katalysator und Träger in heterogen katalysierten Prozessen zu erarbeiten^[1, 3, 4]. Bei einigen dieser Verbindungen wurden bifunktionelle katalytische Aktivitäten beobachtet^[5]. Als Liganden verfügen Polyoxometallate über einzigartige Eigenschaften^[4]. Lakunare Anionen können als anorganische Porphyrin-Analoga^[4] betrachtet werden; ihre Koordinationschemie wurde eingehend untersucht^[6]. Geschlossene Anionen sind potentielle mehrzählige Brückenliganden, wenn sie sowohl endständige als auch verbrückende Sauerstoffatome einsetzen. Zum Beispiel bilden die Anionen [V₆O₁₉]⁸⁻^[7], *cis*-[Nb₂W₄O₁₉]⁴⁻^[8], [(Cp)TiMo₅O₁₈]³⁻^[9], β-[SiW₉V₃O₄₀]⁷⁻^[10] und [P₂W₁₅Nb₃O₆₂]⁹⁻^[11] stabile Addukte mit Kationen wie [M(Cp*)]²⁺ (M = Rh, Ir), [M(CO)₃]⁺ (M = Mn, Re), [M(CO)₂]⁺ (M = Rh, Ir), [Ru(C₆H₆)]⁺, [Rh(C₇H₈)]⁺ und [Ir(C₈H₁₂)]⁺. Metavanadathaltige metallorganische Komplexe^[12] und geschlossene cubanartige Cluster^[13] wurden ebenfalls charakterisiert.



Wir berichteten vor kurzem über die Synthese von **1a**, dessen Anion als eine Lakunarspezies vom Lindqvist-Typ betrachtet werden kann^[14]. Die negative Ladungsdichte an den endständigen Sauerstoffatomen wird durch den elektronenziehenden Effekt der (MoNO)³⁺-Einheit vermindert. Dennoch ist das Anion hinreichend basisch, um mit verschiedenartigen Elektrophilen zu reagieren; das lakunare Anion braucht sogar eine Stabilisierung, sonst wandelt es sich in das geschlossene Anion [Mo₆O₁₈(NO)]³⁻ um. Das Anion [Mo₅O₁₃(OCH₃)₄(NO)]³⁻ zeigt eine reichhaltige Koordinationschemie. Wir beschreiben hier die Synthese und Charakterisierung zweier (Pentamethylcyclopentadienyl)-rhodium(III)-Komplexe dieses Liganden.

[Rh(Cp*)]²⁺ wurde durch [Mo₅O₁₃(OCH₃)₄(NO)]³⁻ komplexiert, indem man ein Gemisch von **1a** und [(Cp*)RhCl₂]₂ mehrere Stunden in Methanol unter Rückfluß erhitzte. Das Chlorid wurde vorher entweder teilweise oder ganz durch Zugabe von AgNO₃ entfernt. Der rote Niederschlag von **2a**, der bei der Reaktion entstand, ergab nach Umkristallisieren aus CH₂Cl₂ rote oktaedrische Kristalle von **4a** · CH₂Cl₂. **4a** erhielt man direkt als roten Niederschlag, wenn drei Viertel des Chlorids entfernt wurden. Die vollständige Entfernung des Chlorids führte zum Ausfallen von **3a** als orangebraunem Feststoff; aus dem Filtrat wurden noch einmal orangefarbene Plättchen von **3a** erhalten. Ging man bei der Reaktion von **1b** aus, das leicht mit NMe₄Br verunreinigt war, kristallisierten beim Abkühlen nacheinander rote Nadeln von **3c** und rote dünne Plättchen von **3b**. Wurde ein Überschuß von NMe₄Br zur Reaktionsmischung gegeben, so erhielt man einen roten Niederschlag von **2b**, der nach Umkristallisieren aus CH₂Cl₂ rote Kristalle von **4b** · CH₂Cl₂ ergab.



Die Niederschläge **2a** und **2b** wurden noch nicht vollständig charakterisiert. Für die Verbindungen **3b**, **3c** und **4b** · CH₂Cl₂ liegen Röntgenstrukturanalysen vor^[15]. **4a** · CH₂Cl₂ und **4b** · CH₂Cl₂ sind isostrukturell; die Zusammensetzung wurde durch Elementaranalyse von **4a** bestätigt.

Die Kristalle von **3b** bestehen aus Me₄N⁺-Kationen, Wassermolekülen und diskreten [Mo₅O₁₃(OCH₃)₄(NO)-{Rh(Cp*)(H₂O)}]⁻-Anionen, in denen das Nitrosylpolyoxomolybdat als zweizähliger Ligand auftritt. Das Anion hat kristallographische C_s(*m*)-Symmetrie (Abb. 1). Die

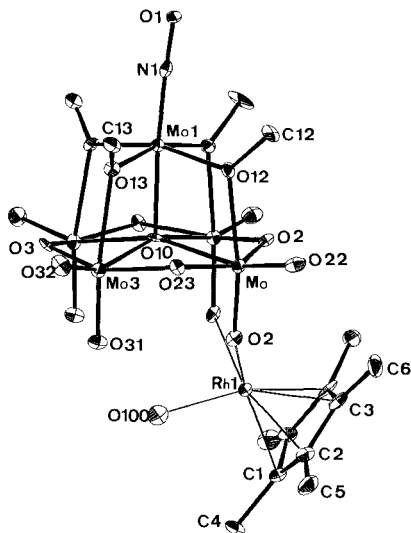


Abb. 1. Struktur des Anions von **3b** im Kristall. Das Anion liegt auf einer speziellen Lage mit kristallographischer *m*-Symmetrie, wobei die Spiegelebene durch die Atome Mo1, N1, O1, O10, O2, O3, Rh1 und O100 verläuft. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Mo1-N1 1.77(3), N1-O1 1.21(4), Mo1-O10 2.14(2), Mo1-O12 2.01(2), Mo2-O12 2.20(1), Mo1-O13 1.94(2), Mo3-O13 2.33(1), Mo2-O22 1.66(2), Mo3-O32 1.69(2), Mo2-O21 1.75(2), Mo3-O31 1.70(1), Rh1-O21 2.11(2), Rh1-O100 2.13(2); Mo1-N1-O1 177.9(27), O10-Mo1-N1 174.8(11), Mo1-O12-Mo2 108.2(7), Mo1-O13-Mo3 106.1(6), O21-Rh1-O100 86.2(7), O21-Rh1-O21' 82.6(8).

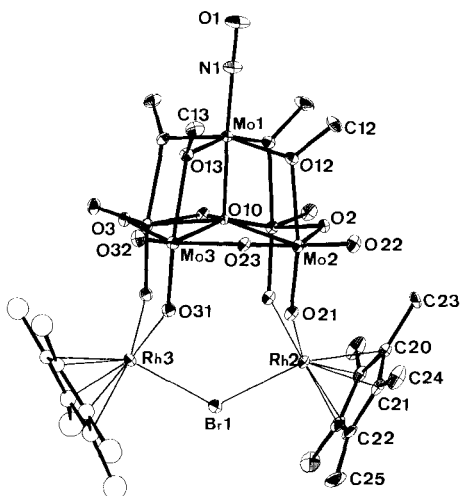


Abb. 2. Struktur des Anions von **4b** im Kristall. Das Anion liegt auf einer speziellen Lage mit kristallographischer *m*-Symmetrie, wobei die Spiegelebene durch Mo1, N1, O1, O10, O2, O3, Rh2, Rh3 und Br1 verläuft. Der Cp*-Ligand an Rh3 ist fehlgeordnet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Mo1-N1 1.78(1), N1-O1 1.16(2), Mo1-O10 2.123(9), Mo2-O21 1.753(8), Mo3-O31 1.740(8), Mo2-O22 1.688(8), Mo3-O32 1.683(8), Rh2-O21 2.100(8), Rh3-O31 2.118(8), Rh2-Br1 2.539(2), Rh3-Br1 2.550(3); Mo1-N1-O1 178.7(19), O10-Mo1-N1 177.5(7), O21-Rh2-Br1 91.4(2), O31-Rh3-Br1 92.4(2), O21-Rh1-O21' 82.6(4), O31-Rh3-O31' 81.4(2), Rh2-Br1-Rh3 125.70(8).

[Mo₅O₁₃(OCH₃)₄(NO)]-Untereinheit ist weniger symmetrisch als in **1a**. Während die Mo-O(Rh)-Abstände sich nicht merklich von den unbeeinflussten Mo-O_i-Abständen unterscheiden, sind die zwei zu den an das Rhodium gebundenen Sauerstoffatomen *trans*-ständigen Mo-OME-Bindungen signifikant kürzer als die anderen. Aufgrund analytischer und IR-spektroskopischer Daten kann man annehmen, daß **3a** das gleiche Komplexanion enthält wie **3b**. Dieses Anion findet man nach einer vorläufigen Röntgenstrukturuntersuchung auch in **3c**.

Die Kristalle von **4b** · CH₂Cl₂ bestehen aus diskreten Molekülen mit kristallographischer C_s(*m*)-Symmetrie (Abb. 2). Hier verhält sich die [Mo₅O₁₃(OCH₃)₄(NO)]-Untereinheit wie ein symmetrisch verbrückender vierzähliger Ligand.

Sowohl in **3b** als auch in **4b** sind die Rhodiumatome näherungsweise oktaedrisch koordiniert und erreichen durch zwei endständige axiale Sauerstoffatome, den Cp*-Ring und entweder ein Wassermolekül oder einen Bromidliganden eine 18-Elektronenkonfiguration. **3b** und **4b** repräsentieren eine neue Klasse polyoxomolybdatthaltiger Komplexe, in denen das metallorganische Fragment an die endständigen Sauerstoffatome der offenen Fläche eines lakunaren Polyoxoanions gebunden ist. Sie demonstrieren die einzigartigen Ligandeneigenschaften von [Mo₅O₁₃(OCH₃)₄(NO)]³⁻.

Experimentelles

3a: AgNO₃ (0.084 g, 0.5 mmol) wird zu einer Lösung von [{Rh(Cp*)Cl₂}]₂ (0.078 g, 0.125 mmol) in CH₃OH (10 mL) gegeben. Nachdem man die Lösung ca. 30 min gerührt hatte, wurde AgCl abfiltriert und mit 5 mL Methanol gewaschen; das Filtrat tropfte man zu einer Lösung von **1a** (0.34 g, 0.25 mmol) in 5 mL Methanol. Während das Gemisch 7 h unter Rückfluß erhitzt wurde, setzte sich **3a** als orangebrauner Feststoff ab, der durch Filtration gewonnen wurde (Ausbeute: 35%). IR (KBr): ν[cm⁻¹] = 1625 (NO); 935, 895, 855 (MoO₄).

4a: Verbindung **4a** wurde in ähnlicher Weise aus 0.375 mmol AgNO₃, 0.125 mmol [{Rh(Cp*)Cl₂}]₂ und 0.25 mmol **1a** hergestellt (Ausbeute: 50%). IR (KBr): ν[cm⁻¹] = 1635 (NO); 940, 855 (MoO₄).

Eingegangen am 4. August 1992 [Z 5502]

- [1] W. A. Herrmann, *Comments Inorg. Chem.* **1988**, 7, 73.
- [2] F. Bottomley, L. Sutin, *Adv. Organomet. Chem.* **1988**, 28, 339.
- [3] V. W. Day, W. G. Klemperer, *Science* **1985**, 228, 533.
- [4] M. T. Pope, A. Müller, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 56; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 34.
- [5] A. R. Siedle, C. G. Markell, P. A. Lyon, K. O. Hodgson, A. L. Roe, *Inorg. Chem.* **1987**, 26, 220.
- [6] Für neuere Arbeiten siehe: a) D. K. Lyon, W. K. Miller, T. Novet, P. J. Domaille, E. Evitt, D. C. Johnson, R. G. Finke, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 7209; b) L. A. Combs-Walker, C. G. Hill, *Inorg. Chem.* **1991**, 30, 4016; c) C. Rong, M. T. Pope, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 2932.
- [7] a) H. K. Chae, W. G. Klemperer, V. W. Day, *Inorg. Chem.* **1989**, 28, 1424; b) Y. Hayashi, Y. Ozawa, K. Isobe, *ibid.* **1991**, 30, 1025.
- [8] a) C. J. Besecker, V. W. Day, W. G. Klemperer, M. R. Thompson, *Inorg. Chem.* **1985**, 27, 44; b) C. J. Besecker, V. W. Day, W. G. Klemperer, M. R. Thompson, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 4125; c) C. J. Besecker, W. G. Klemperer, V. W. Day, *ibid.* **1982**, 104, 6158; d) W. G. Klemperer, D. J. Main, *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 2345, 2355.
- [9] V. W. Day, M. F. Fredrich, M. R. Thompson, W. G. Klemperer, R. S. Liu, W. Shum, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 3597.
- [10] R. G. Finke, M. W. Droge, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 7274; R. G. Finke, B. Rapko, P. J. Domaille, *Organometallics* **1986**, 5, 175.
- [11] a) D. J. Edlung, R. J. Saxton, D. K. Lyon, R. G. Finke, *Organometallics* **1988**, 7, 1692; b) R. G. Finke, D. K. Lyon, K. Nomiya, S. Sur, N. Mizuno, *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 1784.
- [12] V. W. Day, W. G. Klemperer, A. Yagasaki, *Chem. Lett.* **1990**, 1267.
- [13] a) Y. Hayashi, K. Toriumi, K. Isobe, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 3666; b) Y. Do, X.-Z. You, C. Zhang, Y. Ozawa, K. Isobe, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 5892.
- [14] P. Gouzerh, Y. Jeannin, A. Proust, F. Robert, *Angew. Chem.* **1989**, 101, 1377; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, 28, 1363.
- [15] **3b**: orthorhombisch, *Pmmn*, *M*_r = 1208.16, *Z* = 4, *a* = 10.969(5), *b* = 13.227(5), *c* = 27.762(10) Å, *V* = 4028(3) Å³, ρ_{cal} = 1.99 g cm⁻³, 1 < θ < 23, λ(MoKα) = 0.71069 Å, μ = 19.40 cm⁻¹, *R* = 0.054, *R*_w = 0.062, 2863

unabhängige Reflexe; Direkte Methoden; 1232 Reflexe ($I \geq 3\sigma(I)$) zur Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate verwendet; 242 verfeinerte Parameter. **4b** · CH₂Cl₂; orthorhombisch, *Pmnb*, $M_r = 1482.94$, $Z = 4$, $a = 15.884(4)$, $b = 16.512(4)$, $c = 17.650(4)$ Å, $V = 4629(2)$ Å³, $\rho_{\text{ber.}} = 2.13$ g cm⁻³, $1.5 < \theta < 28$, $\lambda(\text{MoK}\alpha) = 0.71069$ Å, $\mu = 29.99$ cm⁻¹, $R = 0.045$, $R_w = 0.054$, 5771 unabhängige Reflexe; Direkte Methoden; 3164 Reflexe ($K \geq 3\sigma(I)$) zur Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate verwendet; 274 verfeinerte Parameter. Bei beiden Strukturen wurde die endgültige Verfeinerung mit anisotropen thermischen Parametern für alle Atome vorgenommen mit Ausnahme der Kohlenstoffatome in einem fehlgeordneten Cp*-Ring von **4b** · CH₂Cl₂; Wasserstoffatome wurden nicht eingeführt. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56624, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Selbstorganisation zu einer Helix durch Wasserstoffbrückenbindungen**

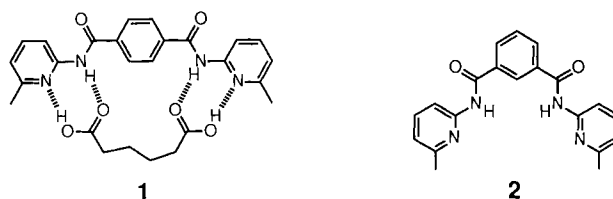
Von Steven J. Geib, Cristina Vicent, Erkan Fan, und Andrew D. Hamilton*

In memoriam Margaret Etter

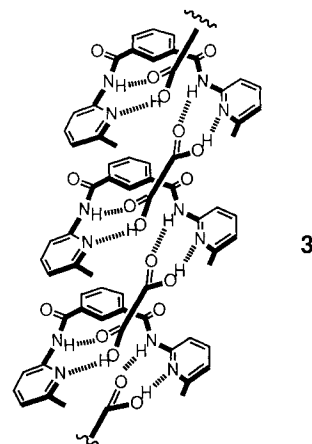
Besonderes Interesse gilt in jüngster Zeit dem Design molekularer Untereinheiten, die durch Selbstorganisation in Lösung oder im Festkörper definierte Strukturen bilden^[1]. Ein Schlüssel zur Kontrolle der Gestalt der Aggregate liegt in der gezielten Beeinflussung der Art und Orientierung der nichtkovalenten Wechselwirkungen zwischen den Untereinheiten^[2]. Insbesondere Wasserstoffbrückenbindungen haben als starke, gerichtete Wechselwirkungen breite Anwendung bei der Herstellung selbstorganisierender Systeme gefunden. An Festkörpern wurden Regeln abgeleitet, mit denen sich die Packungsmuster von über Wasserstoffbrücken gebundenen Molekülen im Kristall vorhersagen lassen^[3]. Dies hat zur Suche nach Molekülbausteinen geführt, die aufgrund der Charakteristika ihrer Wasserstoffbrückenbindungen stabile Komplexe mit wohldefinierten Strukturen bilden sollten. Kürzlich wurde über die Bildung zwei- und dreidimensionaler Netzwerke aus Di- und Tetrapyridonen berichtet^[4], über ausgedehnte Blattstrukturen von Ureylendicarbonsäuren^[5], molekulare Bänder oder cyclische (3 + 3)-Aggregate alternierender Melamin- und Barbitursäurederivate^[6,7] sowie über variable molekulare Bänder aus über Wasserstoffbrücken verbundenen Acylaminopyridinen und Carbonsäuren^[8]. Wir berichten nun über das Design und die Strukturmerkmale einer Verbindung, die sich in Gegenwart einer aliphatischen Dicarbonsäure passender Länge spontan zu einer helicalen Anordnung mit alternierenden Bausteinen selbstorganisiert, welche durch ein Netzwerk von Wasserstoffbrücken stabilisiert wird^[9–11].

Wir haben bereits gezeigt^[12], daß ein Rezeptormolekül, das aus zwei 2-Amino-6-methylpyridin-Einheiten und einem Terephthalat-Spacer besteht, in *syn*-Konformation über vier starke Wasserstoffbrücken Komplexe mit Dicarbonsäuren der richtigen Länge bildet, so z.B. mit Adipinsäure (**1**). Vergrößert man die Länge der Dicarbonsäure über das Opti-

imum hinaus, führt dies zu einer *anti*-Konformation des Rezeptormoleküls und zur Bildung einer Bandstruktur mit nur noch zwei Wasserstoffbrücken zwischen zwei alternierenden Komponentenmolekülen^[8b]. Uns interessierten nun die Erkennungseigenschaften des verwandten Isophthalat-Rezeptormoleküls **2** (erhältlich aus Isophthalsäuredichlorid und 2-Amino-6-methylpyridin), da dieses (durch Rotation um die Phenyl-CO-Bindungen) drei Hauptkonformationen einnehmen kann: *syn-syn* (siehe Formelbild), *syn-anti* und *anti-anti*. In der *syn-syn*-Konformation eignet sich **2** zur Bindung



an Harnstoff- oder Barbitursäurederivate^[13], der Hohlraum ist jedoch zu klein, um 1:1-Komplexe mit Dicarbonsäuren zu bilden. Die Carboxygruppen zweier Carbonsäuremoleküle könnten hingegen so an **2** binden, daß der eine Aminopyridinrest über und der andere unter die Hohlräumebene gerichtet wäre. Mit einer Dicarbonsäure würde diese Anordnung zu einer ausgedehnten Helixstruktur führen, wie sie in **3** gezeigt ist.



Durch isotherme Kristallisation erhielt man aus einer äquimolaren Mischung von **2** und Pimelinsäure (Heptandisäure) in CHCl₃ durch langsames Eindiffundieren von Hexan farblose, trikline Nadeln. Deren Röntgenstrukturanalyse^[14,15] ergab, daß es sich um einen aus polymeren Einheiten aufgebauten Cokristall handelt, dessen alternierende Komponenten **2** und Pimelinsäure durch ein Netz von Wasserstoffbrücken zusammengehalten werden (Abb. 1). Das Diamid **2** ist nicht mehr planar, sondern die Acylaminopyridinreste sind entgegengesetzt zueinander um 20.5 bzw. 9.4° gegen die Ebene des Isophthalatringes verdreht. Die Pimelinsäuremoleküle liegen weiterhin in der bevorzugten all-*trans*-Konformation vor und bilden je zwei Paare von Wasserstoffbrückenbindungen (NH...O 2.18, N...HO 1.86 Å) zu verschiedenen Rezeptormolekülen^[8b]. Die U-Form des *syn-syn*-Konformers **2** bedingt eine insgesamt helical Anordnung entlang des Stranges. Der Blick von oben

[*] Prof. A. D. Hamilton, S. J. Geib, C. Vicent, E. Fan
Materials Research Center and Department of Chemistry
University of Pittsburgh
Pittsburgh, PA 15260 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde vom AFOSR (University of Pittsburgh, Materials Research Center), dem Army Research Office und der National Science Foundation gefördert. C. V. dankt dem spanischen Ministerio de Educación y Ciencia für ein Postdoktorandenstipendium.